Über das Verhalten des normalen Kathodenfalls im Schmelzpunkt der Metalle

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Herbert Kurzke

aus Karlshorst

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1934

Tag der Promotion: 8. Februar 1935

136

Referenten: Prof. A. Wehnelt
Prof. Schumann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung:

Für die Aufrechterhaltung einer selbständigen Entladung ist notwendig, dass die Kathode Elektronen abgibt. Sofern eine Temperaturemission nicht in Frage kommt, muss eine Befreiung der Elektronen durch den Stoss positiver Jonen erfolgen. Da einerseits die Stossausbeute von Zahl und Energie der stossenden Jonen abhängt, anderseits zufolge Rekombination bzw Änderung der Raumladung auch die umgekehrte Abhängigkeit besteht, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch die stabil brennende Entladung repräsentiert wird. In der Entladung ist der Kathodenfall als Energiequelle für die stossenden Jonen anzusehen. Berücksichtigt man die enge Beziehung, die zwischen Stossausbeute und Austrittsarbeit des Kathodenmetalls bestehen muss, so ist nach dem eben Gesagten ein Zusammenhang zwischen normalen Kathodenfall und Austrittsarbeit zu erwarten. Er besteht in der Form:

$V_n = C \cdot \varphi$

V_n : normaler Kathodenfall
φ : Austrittsarbeit
C für das Füllgas charakteristische Konstante 1)

und ist trotz starker Streuung der V_n- Werte im wesentlichen sichergestellt. 2)

Mit einer Änderung der Austrittsarbeit ist also eine Änderung des normalen Kathodenfalls verknüpft, bzw lässt eine Änderung des Kathodenfalls auf eine Änderung der Austrittsarbeit schliessen.

Das Verhalten der Austrittsarbeit in der Umgebung des Schmelzpunktes der Metalle ist schon mehrfach untersucht worden. 3) Es wurde bei diesen Untersuchungen der von der Glühemission herrührende Sättigungsstrom als Funktion der Kathodentemperatur aufgenommen und aus der Richardsonschen Gleichung $I_s = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varphi}{\kappa T}}$ die Austrittsarbeit φ nach der Formel $\varphi = e \cdot \frac{\kappa}{\varepsilon}$ (κ Boltzmannkonstante, ε Elementarladung) bestimmt. Dabei zeigte sich in den letzten, zuverlässigen Arbeiten eine sprunghafte Änderung im Schmelzpunkte im Sinne einer Zunahme der Austrittsarbeit beim Übergang vom festem zum flüssigen Zustand.

Die Untersuchung des normalen Kathodenfalls gibt nun eine neue Methode, das Verhalten der Austrittsarbeit beim Durchgang durch den Schmelzpunkt zu studieren.

Die Methode verlangt die Herstellung einer mit normaler Stromdichte brennenden Gasentladung mit dem zu untersuchenden Metall als Kathode. Da Dichte und Zusammensetzung des Trägergases für die Verhältnisse in der Entladung massgebend sind, werden solche Metalle für eine erstmalige Untersuchung besonders geeignet sein, deren Dampfdruck in der Umgebung des Schmelzpunktes vernachlässigbar klein gegen den Druck des Trägergases ist. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, den Metalldampf selbst als Trägergas zu benutzen. Die starke Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur bringt jedoch experimentelle Schwierigkeiten mit sich. Ebenso sind aus naheliegenden Gründen niedrig schmelzende Metalle zu bevorzugen.

---

1) Güntherschulze, Zs.f.Phys.24, 52, 1924
2) Seeliger, Phys.d.Gasentl.29o, 1934, Verlag Barth
3) Seiliger, Diss.Berlin 1926
A.Götz, Phys.Zs.24, 377, 1923; 26, 2o6, 1925; Zs.f.Phys.42, 329, 43, 531, 1927.
I.Ameiser, Diss.Berlin, 1931

Beiden Forderungen entsprechen Zinn, Blei und Quecksilber, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Schmelzpunkt	bei	Dampfdruck in mm Hg
Zinn:	231,8 °C	1000°C	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Blei:	327,4°C	530°C	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
Quecksilber:	-38,9°C	- 37°C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$

(entnommen von Landolt-Börnstein.)

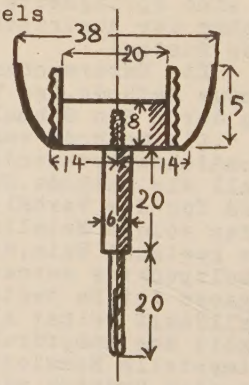
Die Kathode.

Für die ersten, orientierenden Versuche bestand der Schmelztiegel aus einem glasierten Porzellanschälchen von drei Zentimetern Durchmesser, auf das unter Zwischenlage einer Asbestschicht der Ofen aus Chromnickeldraht gewickelt wurde. Nach längerem Ausheizen konnte bei kaltem Ofen ein Druck kleiner als 10^{-6} mm Hg aufrechterhalten werden.

Die weiteren Versuche wurden mit einer anderen Konstruktion ausgeführt: Ein 6 mm starkes, ca 30 mm langes Rundeisen wird an einem Ende auf 2 mm abgedreht und mit einem Gewinde versehen, an dem anderen Ende als federnder Stecker ausgebildet. Mit einem als Mutter dienendem Rundeisen, das nachher den Boden des Schmelzofens bildet, wird ein Porzellantiegel, der in der Mitte eine 2 mm-Bohrung hat, mit der Zuführung verbunden. Ein Rohr aus K-Masse, in das ein Gewinde zur Aufnahme der Heizwicklung geschnitten ist, wird auf die Mutter geschoben und bildet so den eigentlichen Schmelztiegel. Das Rohr muss ziemlich eng auf der Mutter aufsitzen, damit auf jeden Fall ein Zwischenlaufen des Schmelzgutes zwischen Rohr und Mutter und dadurch ein Ausfliessen in den äusseren Tiegel unmöglich gemacht ist. Der äussere Tiegel dient gleichzeitig als Strahlungsschutz.

Die Heizwicklung auf dem Gewinde besteht aus Chromnickeldraht von 0,8 mm Stärke. Der Ofen wurde an eine 30 Volt-Batterie gelegt.

Hinsichtlich Höhe und Durchmesser der Rundeisenmutter und des äusseren Tiegels wurden verschiedene Versuche unternommen. Nebenstehende Abbildung zeigt die endgültigen Masse.



Während des Glühens gab der Ofen grosse Gasmengen ab, so dass der Druck im Untersuchungsrohr von Werten kleiner als 10^{-6} mmHg auf 10^{-3} mm Hg stieg. Vor der Füllung mit dem Metall wurde er daher erst längere Zeit im Vakuum geglüht.

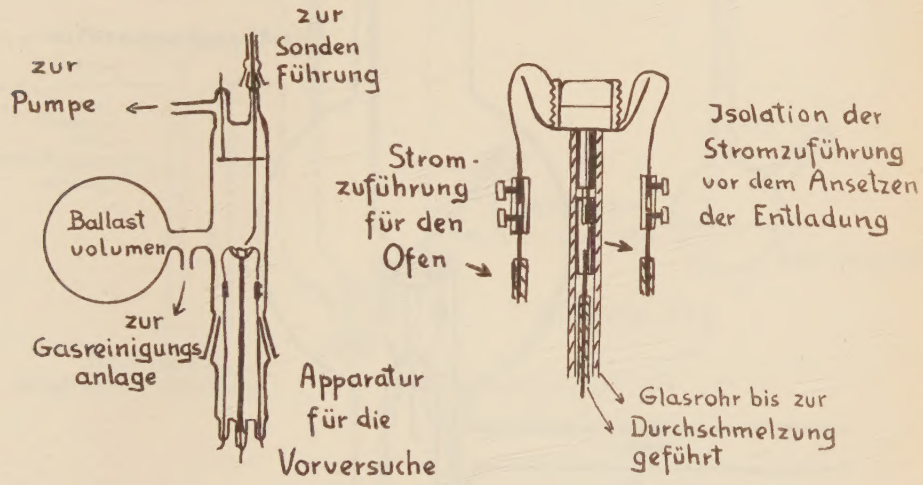
Vorreinigung der Metalle.

Zinn und Blei wurden analysenrein bezogen. (Schering und Kahlbaum) Das Metall wurde in einem eisernen Schälchen sehr oft umgeschmolzen und nach Umrühren jedesmal die Haut, die auf der Schmelze schwamm durch Abheben mit einem sauberen Messer entfernt. Wenn man das Metall von der Oberfläche aus mit einem stark rauschenden Bunsenbrenner schmilzt, so kann man unter der Wirkung dieser Reduktionsflamme eine verhältnismässig saubere Oberfläche erzielen, sofern man immer wieder die bei Wegnahme der Flamme hervorkommende Haut abhebt.

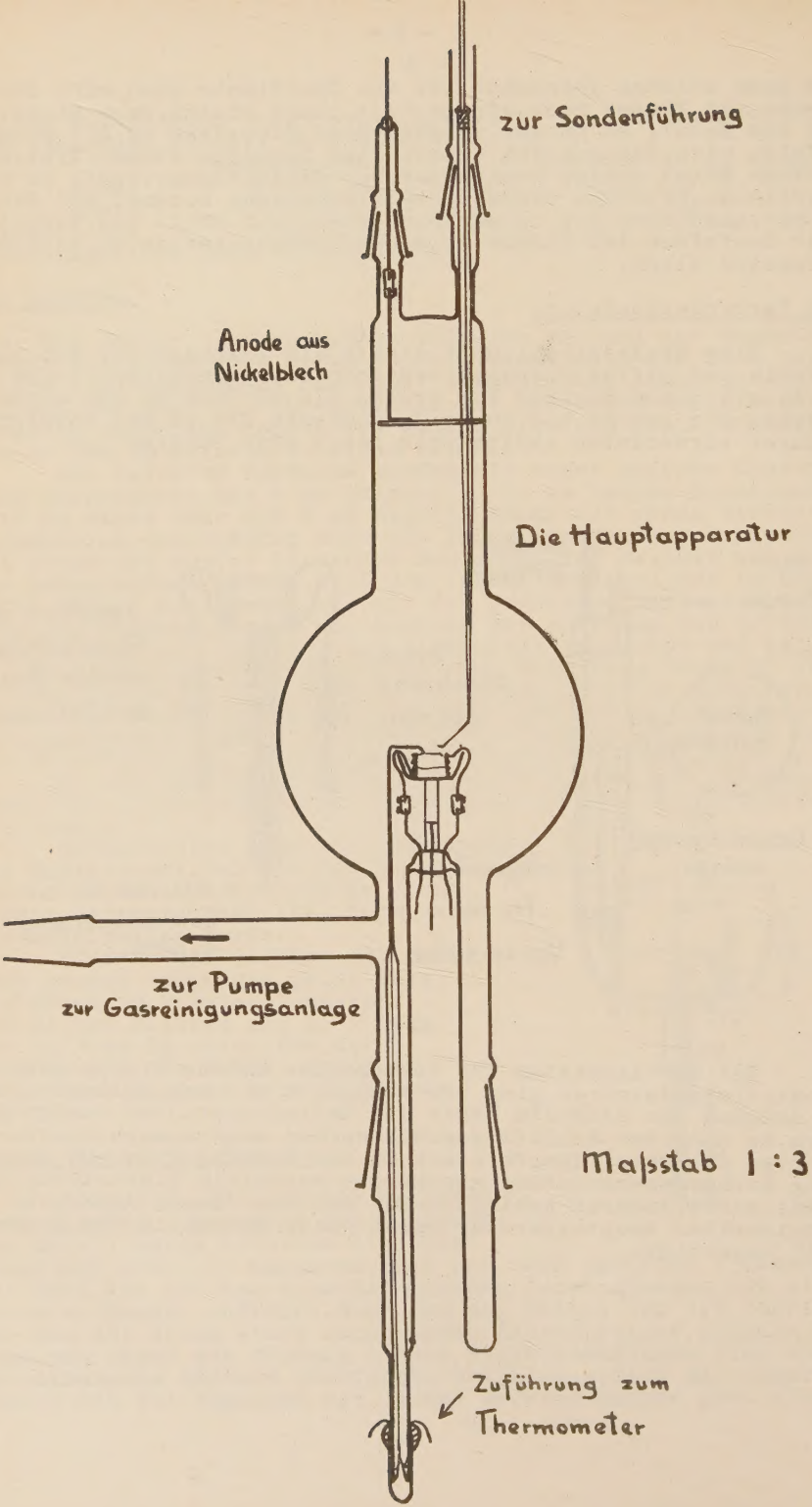
Das muss solange geschehen,bis die Oberfläche auch nach Entfernen der Flamme noch einige Zeit blank bleibt.Dann giesst man das Metall so in den vorgewärmten Ofen,dass er mit Metall gefüllt wird,das aus dem Inneren der Schmelze stammt.Trotzdem bleiben meist einige Hautstücke,bzw Oxydationsprodukte an der Oberfläche.Schmilzt man die Oberfläche dann nochmal mit der Reduktionsflamme bis zu geringer Tiefe und kühlt sie sofort nach Entfernen der Flamme in einem Leuchtgasstrom,so wird sie spiegelnd blank.

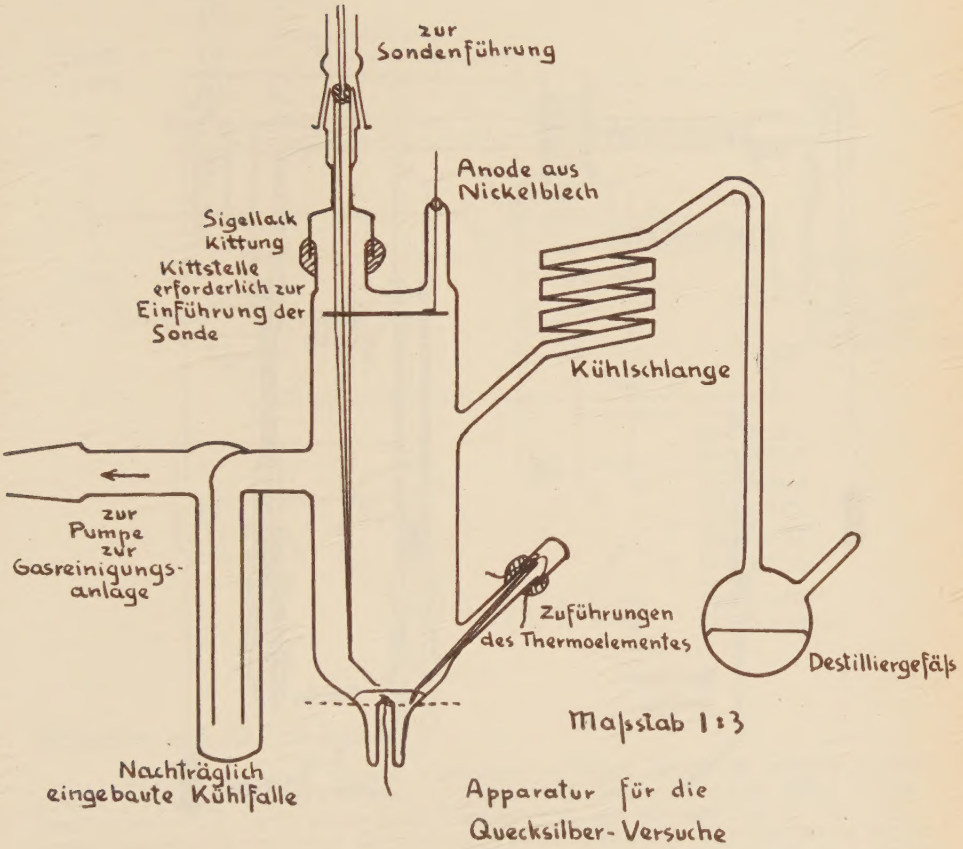
Die Versuchsapparatur.

Eine Wasserstrahlpumpe diente als Vorpumpe für ein aus Strahl- und Diffusionspumpe bestehendes Aggregat.Der Druck wurde mit einem MacLeod für Drucke bis 10^{-6} mm Hg und einem solchen für Drucke bis 20 mm Hg gemessen.Die zu den Untersuchungen verwendeten Apparaturen zeigt eine Skizze.



Bei der Apparatur für Vorversuche hatten sich einige Nachteile gezeigt:so ging der Ausgleich mit dem Ballastvolumen zu langsam vor sich;die Wände des Entladungsrohres wurden sehr warm,so dass der Schliff gekühlt werden musste;auch kondensierten die Metalldämpfe stark an der Wandung,wenn zur Reinigung Kathodenzerstäubung angewendet wurde;die Einstellung der Sonde wurde dadurch behindert.Bei der aus dieser Apparatur entwickelten Hauptapparatur waren diese Nachteile zum grossen Teil beseitigt.


zur Sondenführung
Anode aus Nickelblech
Die Hauptapparatur
zur Pumpe
zur Gasreinigungsanlage
Maßstab 1 : 3
Zuführung zum Thermometer

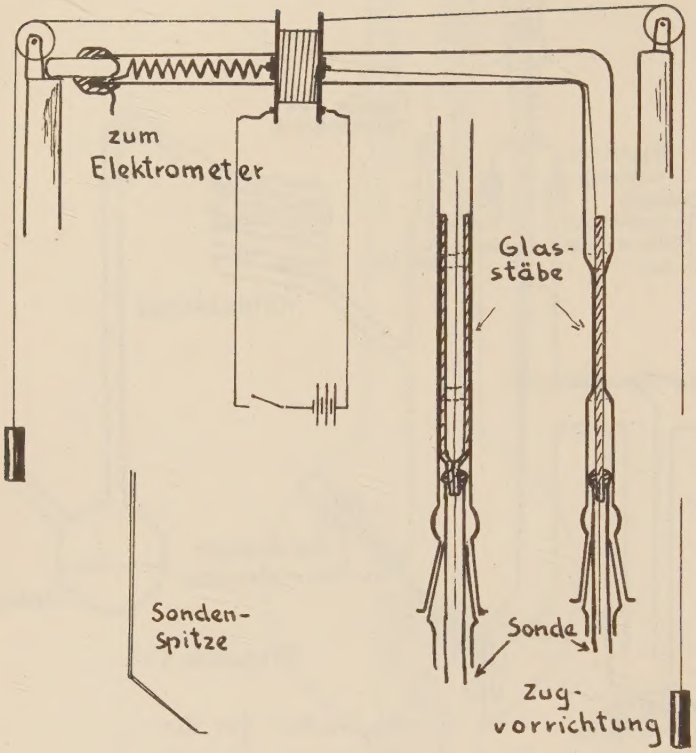


Um das Quecksilber fest werden zu lassen,wird die Apparatur mit ihrem unteren Teil bis zu der angezeichneten Grenze in flüssige Luft getaucht.

Die Sonde.

Auf die genaue Festlegung des Raumpotentials mit der Langmuirschen Methode wurde aus experimentellen Gründen verzichtet.Da es sich nur darum handelte,Änderungen im Raumpotential zu messen,reicht auch die Methode der einfachen,statischen Sonde zur hinreichend genauen Bestimmung dieser Differenzen aus.

Die Sonde bestand aus einem zu einer Kapillaren ausgegenen Glasrohr mit einer dünnen Platindrahteinschmelzung (o,o5 - o,2 mm).Zur Führung der magnetisch bewegten Sonde diente ein flachgequetschtes Glasrohr.Die Verschiebung konnte durch eine Zugvorrichtung leicht betätigt werden.Die in der Zeichnung angegebene Form der Sondenspitze war am zweckmässigsten,da sie das Glimmlicht am wenigsten störte.



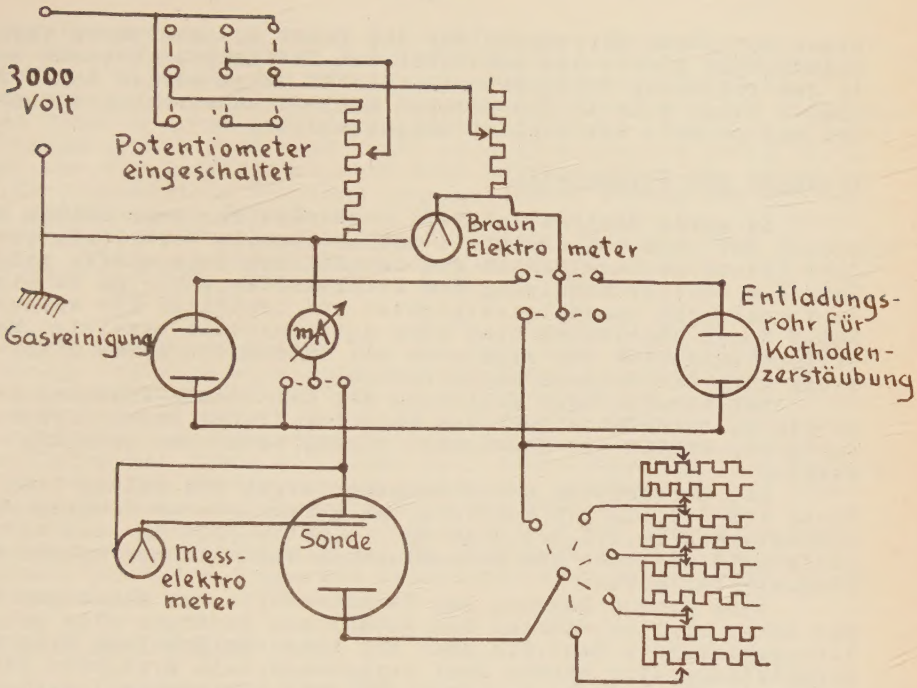
Der Aufbau der elektrischen Anlage.

Die notwendigen Spannungen wurden einer Gleichrichteranlage für 3000 Volt,300 mA entnommen.

Die Flüssigkeitswiderstände waren alle von einer Stelle aus durch eine Zugvorrichtung zu regulieren,so dass während der Veränderung der Stromstärke das Glimmlicht beobachtet werden konnte.

Für die Messung wurde die Spannung an einem Potentiometer abgegriffen;für den Betrieb der später beschriebenen Gasreinigungsanlage wurde das Potentiometer abgeschaltet,ebenso bei Anwendung der Kathodenzerstäubung.

Es folgt das Schaltbild:



Versuche mit Luftfüllung.

Die Apparatur wurde zunächst einige Stunden unter einem Druck kleiner als 10^{-6} mm Hg gehalten, dann langsam über eine Ausfrierfalle Luft hereingelassen, bis zu einem Druck von 1-2 mm Hg. Die durch das Entladungsrohr gehende Stromstärke wurde durch Widerstände so geregelt, dass das Glimmlicht die Kathode noch nicht voll bedeckte, die Messung also sicher im Gebiet normalen Kathodenfalls vor sich ging.

Da sich das im festem Zustand blanke Zinn beim Schmelzen stets sofort mit einer dicken Oxydhaut überzog, konnte für flüssiges Zinn keine Messung durchgeführt werden. Eine Reinigung der Oberfläche des flüssigen Zinns durch Kathodenzerstäubung gelang nicht, obwohl Gasdruck und Stromstärke in weiten Grenzen verändert wurden. Nach dem Durchlaufen eines solchen "Reinigungsprozesses" liess sich die auf dem Zinn schwimmende Haut auch in der Reduktionsflamme nicht mehr beseitigen und musste mechanisch entfernt werden. Solche chemische Reaktionen unter dem Einfluss der Entladung sind schon früher beobachtet und nachgewiesen worden. 1) (Zersetzung des molekularen Sauerstoffs zu höher aktivem atomaren Sauerstoff). Hier dürfte es sich jedoch nicht nur um reine Oxyde handeln, wie aus der Unmöglichkeit

---

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67, 425, 1899
G. C. Schmidt, Ann, 9, 703, 1902

einer Reduktion hervorgeht.Für die nicht reduzierbaren Verunreinigungen könnte das Auftreten von Fettdämpfen Ursache sein; in den folgenden Versuchen mit anderen Gasen wurden daher Fettdämpfe durch eine an dem grossen Schliff angebrachte Wasserkühlung so weit wie möglich ausgeschaltet.

Versuche mit Stickstoff.

Es wurde Bombenstickstoff verwendet,der zwar keinen Anspruch auf chemische Reinheit machen kann,im Verhältnis zur Luft jedoch geringe Mengen des schädlichen Sauerstoffs enthält. Auf eine völlige Reinigung des Stickstoffes wurde,da es sich um Vorversuche handelte,verzichtet und lediglich der Wasserdampf durch Überleiten über eine Ausfrierfalle beseitigt.Mehrmaliges Ausspülen der Apparatur mit diesem trockenen Stickstoff ging den Beobachtungen voraus.

Bei vorsichtiger Dosierung der Kathodenzerstäubung konnte die kalte Kathode über die nach dem früher beschriebenen Verfahren erzielbare Sauberkeit hinaus recht gut gereinigt werden.

Die Beobachtung der Glimmkante ergab bei kaltem Zinn Werte von 273 bis 276 Volt,die bei verschiedenen Drucken und Stromstärken (o,8;1,o;1,4 mm Hg ; o,5;1,o5;2,4 mA ...) verschiedenen Kathoden und verschiedenen Gasfüllungen nahezu reproduzierbar waren.

Eine genaue Messung des Kathodenfalls bei flüssigem Zinn war nicht möglich.Während des Schmelzens entstand eine grünlich schimmernde Haut,die zwar bei längerem Erhitzen über die Schmelztemperatur hinaus fast verschwand,beim Erstarren jedoch wieder die Oberfläche bedeckte.378 Volt Kathodenfall wurden bei flüssigem,344 Volt bei festem Zinn gemessen.Die Fragwürdigkeit der Werte liegt auf der Hand.

Auch hier zeigte sich bei den Reinigungsversuchen durch Kathodenzerstäubung dieselbe Erscheinung wie in Luft: Die Oberfläche des flüssigen Zinns bedeckte sich mit einer dicken Haut, die auch in der Reduktionsflamme nicht mehr zu beseitigen war und ein gusseisenfarbiges Aussehen hatte.Daraufhin wurde der Asbestofen durch die oben beschriebene Ofenkonstruktion ersetzt; aber auch dann konnte die Kathode nicht gesäubert werden.Es ist möglich,dass dies seinen Grund in der nicht genügenden Reinheit des Stickstoffs findet.Um komplizierte Reinigungsanlagen zu vermeiden,wurde nach einem Gas gesucht,das entweder selbst sehr rein zu erhalten war,oder leicht gereinigt werden konnte.

Versuche mit Wasserstoff.

Zur Erzeugung des sehr reinen Wasserstoffs wurde ein Palladiumröhrchen verwendet.Die Vorbereitung der Apparatur ging in der üblichen Weise vor sich;es wurde ausschliesslich mit dem Ofen ohne Asbest gearbeitet.

Die Oberfläche des kalten Zinns konnte durch Kathodenzerstäubung sehr gut gesäubert werden.Beim Schmelzen schwammen aber stets von den Rändern her kleine Hautfetzen an die Oberfläche,die weder durch Kathodenzerstäubung,noch durch längeres Erhitzen zu beseitigen waren.Unter günstigen umständen lassen sich aber Messungen durchführen.Von den mehrfachen Versuchen sei einer herausgegriffen: Der Kathodenfall bei festem Zinn betrug 306 Volt,bei flüssigem Zinn bei zweimaliger Messung 314 bis 315 Volt.Eine öftere Messung mit derselben Kathode gelang

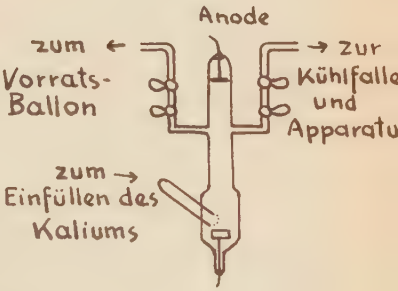
nicht.Den Werten ist daher nur qualitative Bedeutung zuzusprechen.Immerhin zeigt sich,dass beim Stickstoff,wie beim Wasserstoff die Richtung des Effektes,das Steigen des Kathodenfalls beim Übergang vom festem zum flüssigen Zustand mit der späterhin beim Zinn in Argon gefundenen Richtung übereinstimmt.Eine kurze Rechnung ergibt auch eine recht gute quantitative Übereinstimmung für die Differenzen,ohne dass daraus jedoch,wie schon bemerkt irgendwelche Schlüsse gezogen werden können.Aus der früher diskutierten Formel: $V_n = C \cdot \varphi$ folgt für die Differenz der Kathodenfallwerte für Zinn in Wasserstoff und Zinn in Argon: $\Delta V_{n_{Ar}} = \frac{V_{n_{Ar}}}{V_{n_H}} \cdot \Delta V_{n_H}$ Setzt man die entsprechenden Werte ein,so ergibt sich: $\Delta V_{n_{Ar}} \sim \frac{180}{315} \cdot \Delta V_{n_H} \sim 4.7$ Volt

$\Delta V_{n_{Ar}}$ beobachtet: $\sim$ 4.9 Volt

Die Schwierigkeiten bei der Säuberung der Kathode in Wasserstoff erklären sich wohl aus der naturgemäss nicht vollkommenen mechanischen Vorreinigung des Zinns.Dabei zurückbleibende Hautreste dürften zusammen mit dem sehr aktiven Trägergas die Bildung von chemischen Verbindungen verursachen,die die Oberfläche des Zinns mit einer Haut überziehen,die jede Messung verhindert.Das führte dazu,die Versuche mit Wasserstoff abzubrechen,da auch die Erzeugung der für die relativ hohen (2 mm Hg) Drucke notwendigen Mengen Wasserstoff mit dem Palladiumröhrchen etwas langwierig war.Um chemische Beeinflussung der Kathode durch das Trägergas auszuschliessen,wurde zu Edelgasen übergegangen.

Versuche mit Argon.

Zur Verfügung stand 95% Argon. Dieses Argon wurde über eine Schleuse in ein Entladungsrohr mit Kaliumkathode geleitet und dort solange einer Gasentladung ausgesetzt,bis, wie aus dem Farbumschlag und dem Spektrum ersichtlich,die Reste von anderen Gasen,insbesondere Stickstoff von der Kaliumkathode absorbiert waren.Durch eine weitere Schleuse konnte das nunmehr gereinigte Argon über eine Ausfrierfalle in die Apparatur geleitet werden.Das Verfahren ist zuerst von Gehlhoff benutzt worden. 1)



Bei einem grossen Teil der Untersuchungen gelang es eine einigermassen brauchbare Oberfläche zu erzielen.Entsprach die Oberfläche jedoch nicht den an sie gestellten Anforderungen, so musste sich das sofort in den einzelnen Messungen zeigen; dies war auch der Fall. Entweder traten wie früher in den anderen Gasen grosse Sprünge in den Werten von festem und flüssigem Zinn auf oder es ergab sich gar kein Unterschied,bzw ein stetiger Übergang.Dies ist ein Effekt,der wahrscheinlich mit der jeweils verschiedenen Lage der Sonde zu den Unsauberkeiten auf der Oberfläche im festen und flüssigen Zustand zusammenhängt.

---

1) Gehlhoff,Verhandl.Dtsch.Phys.Ges.13,271,1911

Umgekehrt wird man aus Konstanz und Reproduzierbarkeit auf ausreichende Sauberkeit der Oberfläche schliessen können,was für einige Messungen,wo es visuell nicht zu entscheiden war,von Bedeutung ist;zum Beispiel,wenn es sich um Kathoden handelte, deren Oberfläche zwar zum grössten Teil blank aussah,an einer Stelle aber eine Haut hatte.Auffällig ist die Anderung des Kathodenfalls bei fester Kathode innerhalb der einzelnen Messreihen.Es liegt dies wohl an der zuerst stärkeren,allmählich kleiner werdenden Verunreinigung des Argons durch vom Ofen abgegebene Fremdgase.Für diesen Ausgleich durch Diffusion spricht auch das Absinken des Kathodenfalls bei längerem Stehenlassen der Apparatur.

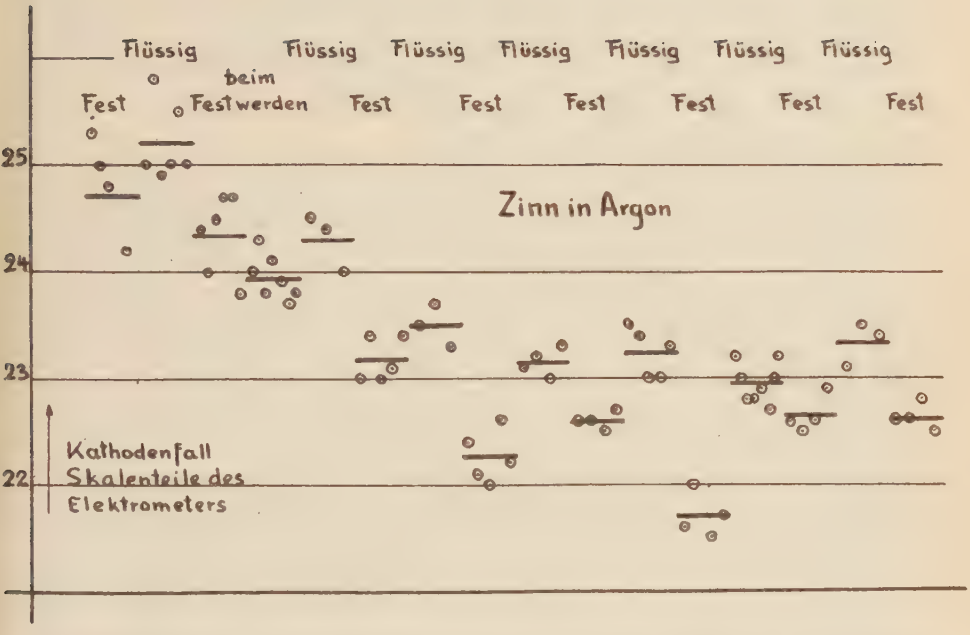
Im Verlauf der Messungen stellt sich in den Messreihen für kurze Zeit ein "stabiler" Zustand ein,der ziemlich reproduzierbare Werte liefert.Dieses Stadium wurde früher erreicht, wenn den Messungen eine nach der jeweiligen Verfassung der Kathode bemessene Kathodenzerstäubung mit einer Stromstärke von ca 3o mA von bis zu halbstündiger Dauer und eine längere,bis zu einer Stunde dauernde Erhitzung des flüssigen Zinns vorausging.Für die Messung wurde dann eine neue Gasfüllung benutzt. Eine frisch eingesetzte Kathode gab in der Regel vor dieser Behandlung einen um 4o bis 5o Volt niedrigeren Kathodenfall. Diese Zunahme des Kathodenfalls ist als Alterungserscheinung unter dem Einfluss der Entladung schon oft beobachtet worden.1) Dubois (2) erreicht eine Alterung auch durch Erhitzen der Kathode;nach seinen Untersuchungen ist die Alterung gleichbedeutend mit einer zunehmenden Reinigung der Kathode.In der Tat hatte diese Behandlung neben einer Entgasung des Kathodenmetalles,die sie versprach,mit Bezug auf die Sauberkeit der Kathode gute Erfolge.Meistens verschwanden die Unreinigkeiten, noch bleibende Hautfetzen wirkten sich im allgemeinen nicht als schädlich aus;es musste allerdings für normalen Fall die Verkleinerung der wirksamen Oberfläche berücksichtigt werden und auf nicht völlige Bedeckung der blanken Stellen eingestellt werden.

Von einer Reihe von Versuchen seien die Ergebnisse teils in graphischer Form,teils nur tabellarisch als Differenzwerte zwischen festem und flüssigen Zinn angegeben werden.-Die zwischen den Messpunkten gezogenen Geraden stellen die Mittelwerte aus diesen Punkten dar.

Da der Kathodenfall anscheinend einen Gang mit der Kathodentemperatur aufweist,genügen diese Werte natürlich keineswegs, die Existenz eines Sprunges zu verbürgen.Vielmehr wird man hier zu einer anderen Versuchsmethodik übergehen müssen und den Verlauf des Kathodenfalls möglichst kurz vor und nach dem Schmelzen bzw Erstarren messen.Am einfachsten wird es zunächst sein,während des Schmelz- oder Erstarrungsprozesses zeitlich aufeinanderfolgende Messungen des Kathodenfalls zu machen.- Die Lange der Striche gibt die Zeitdauer der Messung an.

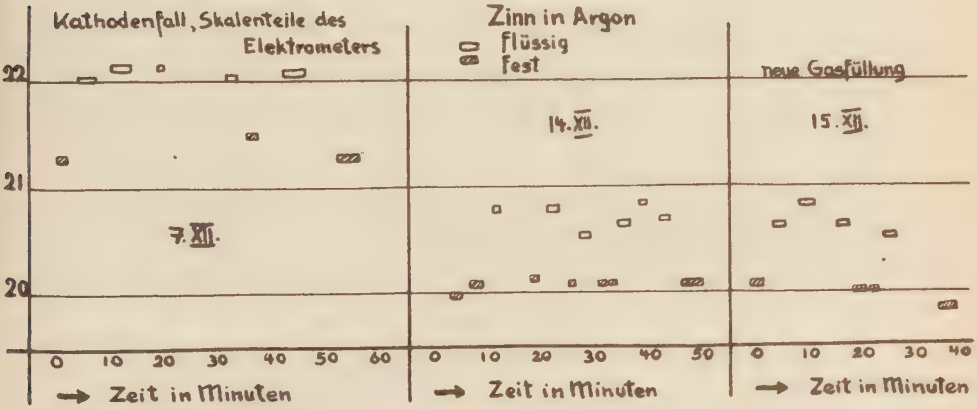
---

1) Wien-Harms,Handb.d.Phys.XIII,3,345,1929
2) E.Dubois,Ann.de phys.2o,113,1923



Differenzen: 1,3 1,1 1,2 o,4 1,5 o,3 o,7 o,3 o,8 o,6 1,2 o,7 Skalenteile

1 Skalenteil - 9 Volt



Differenzen: o,7 o,5 o,8 o,7 o,6 o,4 o,5 o,6 o,5 o,4 Skalenteile

Mittelwert: o,52 Skalenteile - 4,7 Volt

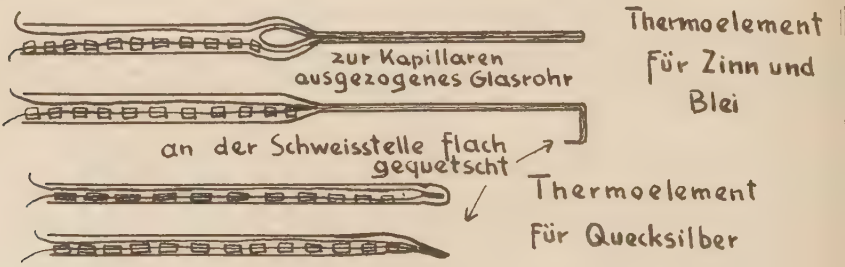
Damit wird das Auftreten eines Sprunges schon sehr wahrscheinlich,so dass die Vorversuche abgebrochen werden konnten. um den vermuteten Effekt sicherzustellen,ist nun eine genaue Festlegung der Kathodentemperaturen und des Schmelzpunktes notwendig;ausserdem muss,wie sich aus den Vorversuchen ergibt, ein genaueres Elektrometer benutzt werden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes.

Aus einem Diagramm,in dem die Temperatur des Metalles als Funktion der ihm zugeführten oder entzogenen Wärmemenge aufgetragen ist,kann man,da die bei der Schmelztemperatur zuzuführende,bzw abzuleitende Schmelzwärme die Temperatur nicht ändert und dadurch ein Sattel in der Kurve entsteht,Schmelztemperatur bzw Schmelzpunkt ermitteln.Nun kann man annehmen, dass bei Temperaturen,die wesentlich über der Umgebungstemperatur liegen,die durch Wärmeleitung ... abgegebenen Wärmemengen bei sonst unveränderten Verhältnissen der Zeit proportional sind.

Ist die Eichkurve des zur Temperaturmessung benutzten Thermoelementes in dem in Frage kommenden Gebiet eine Gerade, so wird eine Kurve mit der Zeit als Abszisse und dem Galvanometerausschlag als Ordinate dasselbe Bild geben.Schmelzen bzw Erstarren wird sich in einem Sattel in der Kurve bemerkbar machen.Wird jetzt bei den zu den Galvanometerablesungen gehörenden Zeitablesungen gleichzeitig noch der Kathodenfall gemessen,so muss sich aus diesen drei Messungen einwandfrei ergeben,ob beim Durchgang durch den Schmelzpunkt,innerhalb der vorhandenen Beobachtungsgenauigkeit,ein Sprung im Kathodenfall auftritt.

Als Thermoelement wurde Eisen gegen Konstantan benutzt: der Drahtdurchmesser betrug o,8 mm.



Die Thermoströme wurden mit einem Türmchengalvanometer über einen Vorwiderstand direkt gemessen:eine Lötstelle befand sich in einem mit Eis und Wasser gefüllten Dewar-Gefäss.

Eine in Luft mit einem 400°-Quecksilberthermometer durchgeführte Eichung zeigte,dass die Kurve in dem fraglichen Gebiet geradlinig verläuft.

Die Sondenspannungen wurden mit einem Multizellularelektrometer (Hartmann-Braun) gemessen. 1) Die Einstellzeit war ausserordentlich kurz,die Spiegelablesung mit einer Unterteilung von 5 zu 5 Volt gestattete die sichere Schätzung von 1/2 Volt;die Genauigkeit des Instrumentes war somit vollkommen ausreichend.

Zur Durchführung der Messungen ist noch einiges zu bemerken.

Mit zunehmender Temperatur der Kathode ändert sich die Dichte des Trägergases in ihrer unmittelbaren Nähe.Der Abstand des Glimmlichtes von der Kathode vergrössert sich,gleichzeitig nimmt die Bedeckung der Kathodenoberfläche durch das Glimmlicht zu.Das entspricht dem Verhalten bei kalter Kathode und abnehmendem Gasdruck bei konstanter Stromstärke.Man sieht daraus,dass die Dichte des Gases in der Nähe der Kathode,wie schon lange bekannt ausschlaggebend ist.Da sich die Dichte aus dem Druck nicht ohne weiteres berechnen lässt,braucht auf eine genaue Angabe des Gasdruckes kein Wert gelegt zu werden.Wegen der starken Dichteänderungen ist es günstig,Gasdruck und Stromstärke so zu wählen,dass man bei Temperaturen in der Umgebung des Schmelzpunktes die Stromstärke nicht zu regulieren braucht,um im Gebiet normalen Falls zu bleiben.Das ist wichtig,da mit jeder Veränderung der Bedingungen gerade in dem entscheidenden Temperaturbereich ein Unsicherheitsfaktor für die Genauigkeit der Beobachtungen verknüpft ist.Die Genauigkeit der Einstellung der Sonde auf die Glimmkante macht schon erhebliche Schwierigkeiten.Beim Erstarren wird die Oberfläche im allgemeinen nicht eben,es bilden sich Einbruchsstellen,das Glimmlicht bekommt dann Einbuchtungen und bei ungünstiger Lage einer solchen Stelle zur Sonde kann die Einstellung unmöglich werden. Wenn nichts anderes bemerkt,erfolgte die Messung so,dass für jeden Wert die Sonde aus der Glimmkante herausgezogen und dann neu auf sie eingestellt wurde.Veränderungen des Glimmlichtabstandes sind dadurch eliminiert.

Um soweit wie möglich von der Gasabgabe des Ofens unabhängig zu sein wurden die Messungen nur beim Festwerden des Zinns,nachdem also der Ofen schon einige Zeit ausgeschaltet war,angestellt.Zudem lassen die Vorversuche darauf schliessen, dass der beim Erstarren beobachtete Sprung auch beim Schmelzen vorhanden ist;ferner ist zu erwägen,dass eine Messung beim Schmelzen eben wegen der beim Heizen möglicherweise auftretenden unkontrollierbaren Gasausbrüche viel weniger Anspruch auf Genauigkeit machen könnte,ausserdem schwieriger wäre.

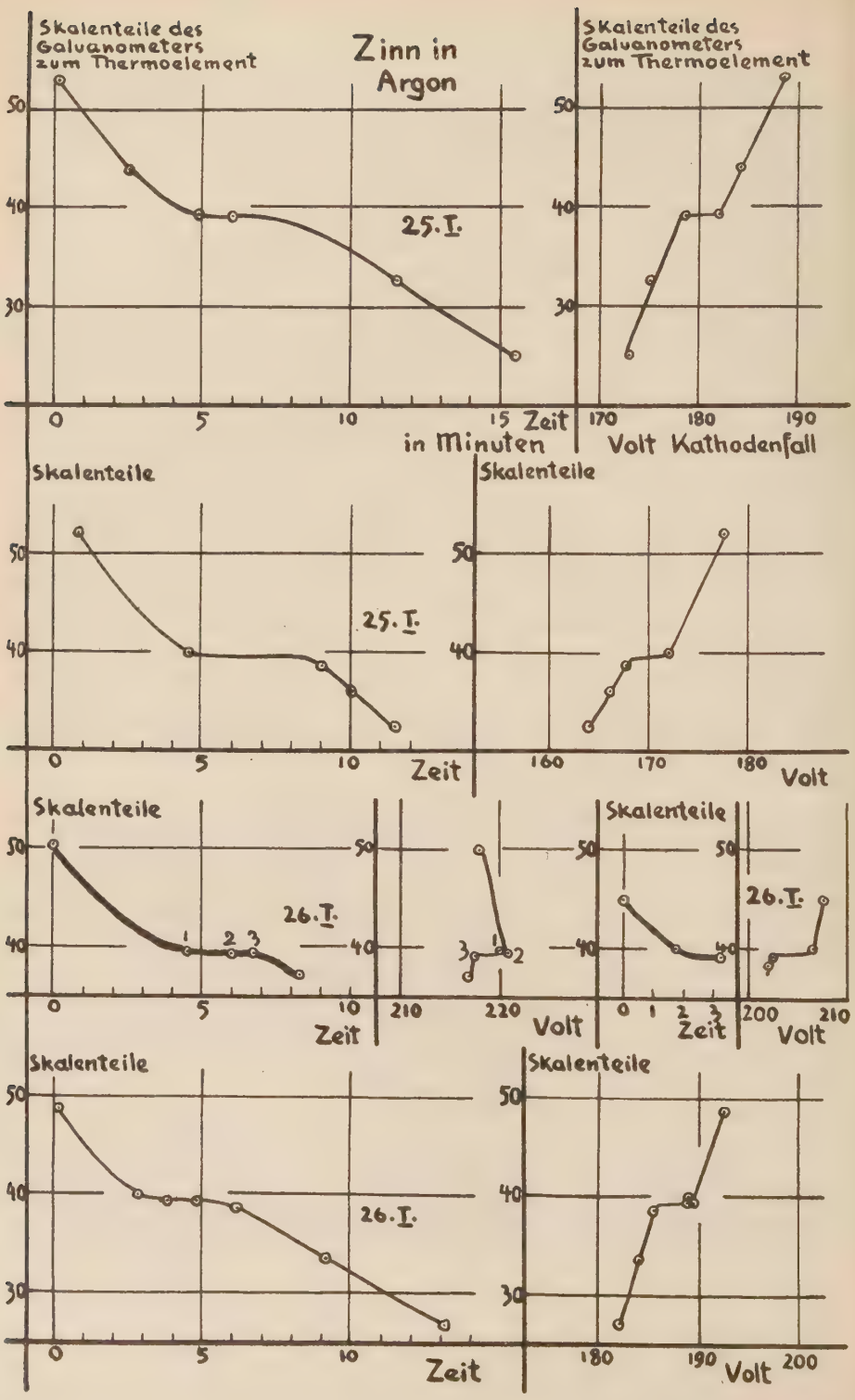
Es folgen die Resultate: Die Temperatur-Zeit Kurve und die Temperatur-Kathodenfall Kurve.Die Abweichungen der Kathodenfallwerte voneinander stammen wohl von den bei verschiedenen Füllungen verschiedenen Verunreinigungen des Argons durch den gasenden Ofen.Das Absinken des Elektrometers beim Erstarren konnte auch direkt beobachtet werden.

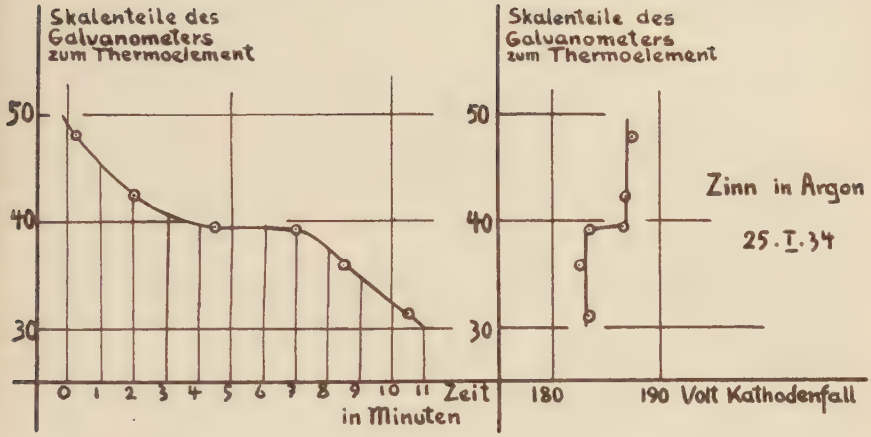
Differenzen: 3,o 3,5 3,5 2,5 3,7 3,o Volt

Mittelwert: 3,2 Volt

---

1) Für die Überlassung des Instrumentes habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sehr zu danken.


Skalenteile des Galvanometers zum Thermoelement
Zinn in Argon
25. I.
50
40
30
0
5
10
15 Zeit in Minuten
Skalenteile des Galvanometers zum Thermoelement
170
180
190
Volt Kathodenfall
Skalenteile
25. I.
Zeit
160
170
180
Volt
Skalenteile
26. I.
1
2
3
210
220
Volt
Zeit
200
210
Skalenteile
26. I.
Zeit
180
190
200
Volt

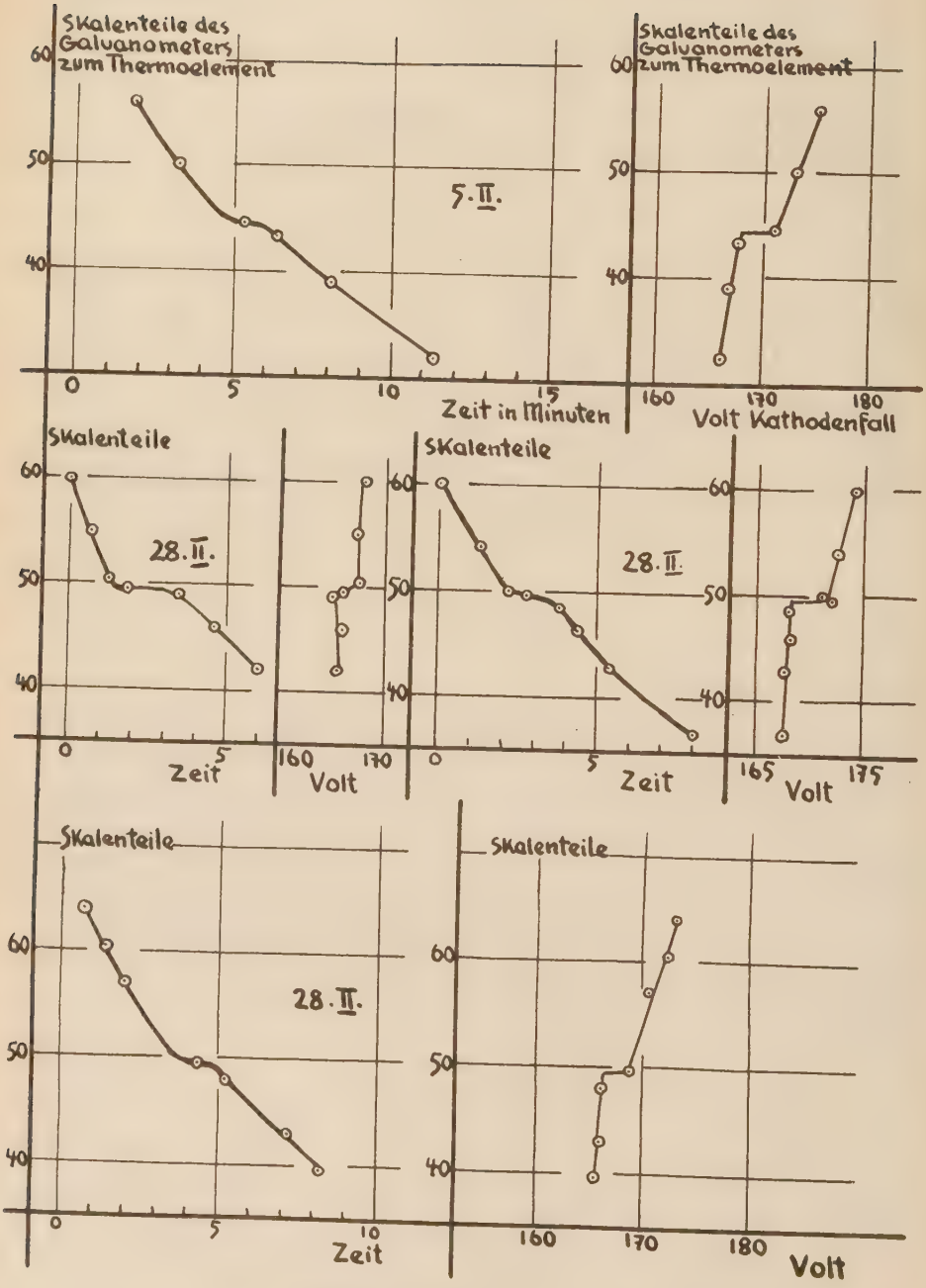


Messungen an Blei.

Als Ausgangsmaterial diente analysenreines Blei,das nach dem früher beschriebenen Verfahren mehrfach umgeschmolzen und von Oxydhäuten befreit wurde.Ofen,Thermoelement und Sonde waren genau so gebaut,wie bei den Untersuchungen an Zinn.

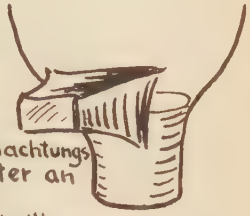
Vorversuche in anderen Gasen als Argon entfielen aus naheliegenden Gründen.Für die eigentliche Messung waren dieselben Vorsichtsmassregeln zu beachten,wie bei Zinn:Ausfall an Messungen trat aus denselben Gründen ein.(Unsauberkeit,Einbruchstellen in der Oberfläche).Das Verhalten des Bleies war überhaupt ein völlig analoges,wie es sich auch in den Resultaten zeigt.Die Kathodenfallwerte im flüssigen liegen höher als die im festen Zustand,auch die Grösse des Sprunges ist fast dieselbe.Es folgen die Ergebnisse:

Differenzen:	3,0	2,5	3,0	2,3	Volt
Mittelwert:	.		2,7		Volt


Skalenteile des Galvanometers zum Thermoelement
5. II.
Zeit in Minuten
Volt Kathodenfall
Skalenteile
28. II.
Zeit
Volt
Blei in Argon

Versuche an Quecksilber.

Das vorher gut gereinigte Quecksilber wurde im Vakuum überdestilliert;nach der Destillation lief die Pumpe noch einige Stunden vor dem in üblicher Weise vor sich gehenden Einlassen von Argon in die Apparatur.Beim Eintauchen des unteren Endes des Untersuchungsrohres in flüssige Luft kondensierte sich der Wasserdampf des Beobachtungsraumes bis zu einer solchen Höhe am Rohr,dass die Beobachtung des Glimmlichtes dadurch unmöglich gemacht war.Es konnte durch Anbringung eines Beobachtungsfensters das aus Klebwachs und einem Stück eines Objektträgerglases angefertigt war,Abhilfe geschaffen werden.



Trotzdem die Apparatur vorher gut ausgespült und getrocknet wurde,kam es vor,dass beim Flüssigwerden des erstarrten Quecksilbers kleine Hautfetzen an die Oberfläche schwammen,die sich entweder an der Eintauchstelle des Thermoelementes sammelten und dann wie bei Zinn und Blei nicht weiter störten oder aber durch Umherschwimmen jede Messung verhinderten.Es wurde dann neues Quecksilber überdestilliert.Hinreichende Sauberkeit der Kathode liess sich auch vor allem aus dem Aussehen und dem Verhalten des Glimmlichtes erkennen.War die Oberfläche nicht sauber,so zeigte sich das in ungleicher Intensität des Glimmlichtes über der Kathode,bei Verkleinerung der Stromstärke riss dann der Glimmfleck meist an mehreren Stellen auf.Bei sauberer Oberfläche hat das Glimmlicht gleiche Helligkeit und zieht sich bei Verkleinerung der Stromstärke stetig auf einen kleinen Fleck zusammen.Grosse Sauberkeit der Kathode findet sich in der guten Konstanz der Messwerte einer Gruppe von Beobachtungen bestätigt.

Vorversuche,Messungen an festem und flüssigem Quecksilber geben eine Differenz von etwa 8 - 10 Volt zwischen dem Kathodenfall bei flüssigem und dem bei festem Quecksilber.Hier jedoch in dem Sinne,dass die Werte im flüssigen Zustand niedriger liegen als im festen.

Zur Bestätigung wurde wieder das Schmelzdiagramm aufgenommen.Ausgemessen wurde der Übergang vom festen zum flüssigen Zustand.Es stellte sich bei den Messungen heraus,dass die Oberfläche in einer ziemlich dicken Schicht schon restlos geschmolzen ist,wenn die Kurve gerade anfängt,in den Sattel überzugehen. Der Beginn des Schmelzens der Oberfläche konnte also aus den Punkten des Schmelzdiagramms nicht bestimmt werden.

Bei einer bestimmten Temperatur trat aber eine sprunghafte Änderung des Kathodenfalls ein,während sich bei höheren Temperaturen bis zu dem völligen Schmelzen der Oberfläche keine Änderung mehr zeigte.Ein zweiter Versuch,der zur Kontrolle unternommen wurde,hatte genau dieselben Ergebnisse,trotz Umbau der Apparatur,neuer Kathode und neuem Thermoelement.An die Apparatur war eine Ausfrierfalle angesetzt worden,um eine Kondensation von irgendwelchen Dämpfen auf der Kathode,die bei dem ersten Versuch möglich war,auszuschalten.Die Falle wurde schon einige Stunden vor Beginn der Versuche mit flüssiger Luft gekühlt.Da sich auch hier der Sprung an derselben Stelle zeigte, ist der auftretende Effekt sicher als reell anzusehen.Er konnte übrigens auch beim Abkühlen der Kathode an dem plötzlichen Anstieg

des Elektrometers beobachtet werden.

Das Thermoelement bestand aus Kupfer- und Konstantandrähten derselben Stärke (o,8 mm).

Es folgen die Messungen,die Temperatur-Zeit Kurve und die Kathodenfall-Zeit Kurve.(Die Kathodenfall-Temperatur Kurve ist ohne Bedeutung,da das Thermoelement nicht die Oberflächentemperatur anzeigt.)

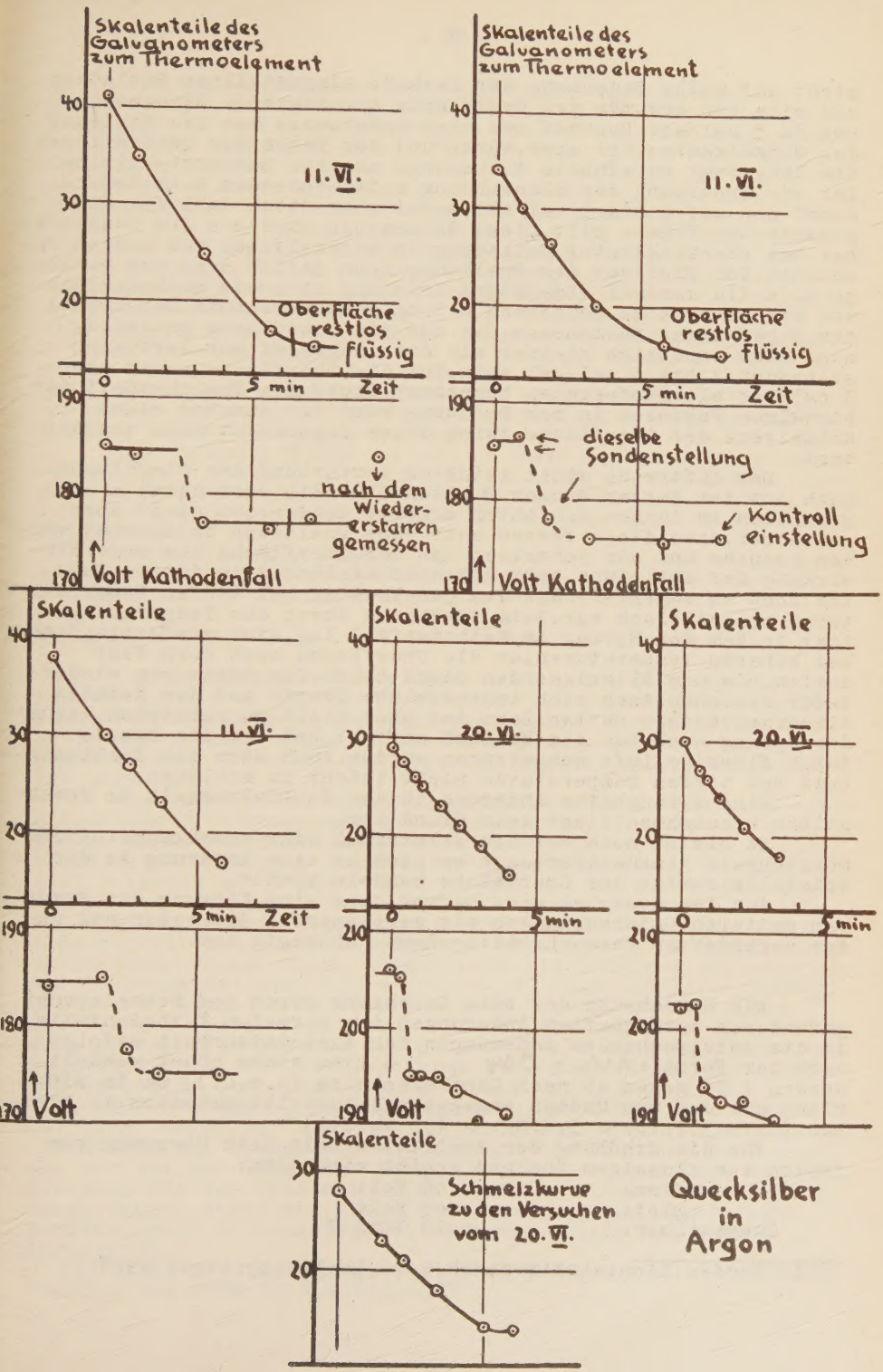
Die Veränderung des Glimmlichtabstandes war in der Umgebung der beobachteten Stelle so gering,dass die Sonde nicht verschoben zu werden brauchte.Trotzdem wurde sie in den meisten Fällen neu eingestellt bzw es wurde kontrolliert,ob die Sonde noch in der Glimmkante stand.

Differenzen: 7,5 9,5 lo,o 8,5 9,o Volt

Mittelwert : 9,o Volt.

Die Deutung dieses Sprunges,der an einer an und für sich nicht zu erwartenden Stelle im Diagramm auftritt,macht Schwierigkeiten.Auf Grund des bei Zinn und Blei gefundenen Zusammenhanges mit dem Schmelzpunkt möchte man auch hier annehmen,dass an der Stelle des Sprunges die Oberfläche des Quecksilbers gerade im Schmelzen ist.Das bedeutet,dass nach den Messungen zwischen Oberfläche und Thermoelement eine recht grosse Temperaturdifferenz besteht,zu deren Aufrechterhaltung eine entsprechende Wärmezufuhr erforderlich ist.Man findet manches,was dafür zu sprechen scheint.Die Wärmeleitung des Quecksilbers ist schlecht.Das Thermoelement mit seiner ungünstigen Lagein der Kathode bleibt infolge der Glasumhüllung mit ihrer relativ grossen spez.Wärme (o,19 gegen o,o3 bei Hg) hinter dem Temperaturanstieg zurück.Das bewirkt einen scheinbar sehr hohen Temperaturgradienten.Die Einwirkung der Entladung kann ein Schmelzen der Oberfläche in dünnsten Schichten hervorrufen;die geringe Schmelzwärme (2,8 cal/g) erleichtert das.Bei Beginn des Schmelzens erschwert die dreimal schlechtere Wärmeleitung des flüssigen Quecksilbers ein Wiedererstarren und setzt den Temperaturabfall im festen Quecksilber weiter herab.Ausserdem ist erwähnenswert,dass bei einigen Versuchen Veränderungen von einzelnen Teilen der Oberflächenstruktur beobachtet werden konnten.Man kann sich auch verständlich machen,dass dieser Effekt eines vorzeitigen Schmelzens,bzw auf Zinn und Blei angewendet,eines vorzeitigen Erstarrens,bei diesen beiden Metallen unter den gegebenen Versuchsbedingungen kaum von nennenswerter Grösse sein könnte,da alle eben angeführten Gründe in sinngemässer Umkehrung die Ursache herabdrücken.Wärmeleitung und Schmelzwärme des Zinns sind drei bzw viermal so gross,wie bei Quecksilber;für Blei lauten die entsprechenden Zahlen 1,2 und 2. Die Entladung wirkt einem Erstarren entgegen.Die bessere Wärmeleitung des festen Metalles würde einer sich trotzdem bildenden Haut soviel Wärme von dem noch flüssigen Metall zuführen,dass sie sofort wieder flüssig würde.

Versucht man einmal rechnerisch zu überschlagen,ob die zugeführte Wärme zur Aufrechterhaltung des Temperaturgradienten ausreicht,so erhält man,auch wenn man die erwähnten Korrekturen mit groben Werten einsetzt,wenig befriedigende Zahlen.Legt man der Rechnung einen schon sehr niedrig angenommenen Temperaturgradienten von etwa 16°/cm zugrunde bei einem Wärmeleitvermögen von o,o6 cal/cm^2 sec,so kommt man unter Berücksichtigung der


Skalenteile des Galvanometers zum Thermoelement
11. VI.
Oberfläche restlos flüssig
5 min
Zeit
nach dem Wiedererstarren gemessen
Volt Kathodenfall
Skalenteile des Galvanometers zum Thermoelement
11. VI.
Oberfläche restlos flüssig
5 min
Zeit
dieselbe Sondenstellung
Kontroll einstellung
Volt Kathodenfall
Skalenteile
11. VI.
5 min
Zeit
Volt
Skalenteile
20. VI.
5 min
Volt
Skalenteile
20. VI.
5 min
Volt
Skalenteile
Schmelzkurve zu den Versuchen vom 20. VI.
Quecksilber in Argon

nicht auf volle Bedeckung der Kathode eingestellten Entladung auf eine pro Sekunde der Oberfläche zuzuführende Wärmemenge von ca 3 cal/sec.Rechnet man sich anderseits aus der Steigung der Schmelzkurve,der spez.Wärme und der Menge des Quecksilbers die insgesamt zugeführte Wärmemenge aus,bei Berücksichtigung der zur Erwärmung der Glaswandung aufzuwendenden Kalorien,so kommt man auf 2 bis 3 cal/sec,wobei aber diese Zahl für die gesamte Oberfläche gilt.Diese Wärmemenge wird nun dem Quecksilber bei abgeschalteter Entladung im wesentlichen von aussen zugeführt.Der Einfluss der Entladung kann jedoch auch nur gering sein,da die maximal abgegebene Leistung sich aus Kathodenfall und Stromstärke zu höchstens o,1 cal/sec berechnet.Der Anteil der zugeführten Wärmemenge,der auf die Oberfläche entfällt, muss also erheblich kleiner als die insgesamt zur Verfügung stehenden 2 bis 3 cal/sec sein.Für die Oberfläche waren aber 3 cal/sec als Mindestmass berechnet.Trotz der Unsicherheit der einzelnen Faktoren in der Rechnung wird die Annahme eines Schmelzens der Oberfläche durch diese Ergebnisse sehr erschüttert.

Das Auftreten einer leichten Verfärbung der Oberfläche nach Art der Farben dünner Blättchen könnte zwar durch ein Schmelzen in dünnen Schichten erklärt werden;dem steht aber gegenüber,dass diese Farben auch ohne Entladung beobachtet werden konnten und ein Schmelzen von der Oberfläche aus ohne Einwirkung der Entladung sehr unwahrscheinlich sein dürfte.Dazu ist noch zu bemerken,dass das Quecksilber bei tiefen Temperaturen spiegelblank war,beim Durchgang durch das Temperaturgebiet in dem der Sprung im Kathodenfall lag,sich verfärbte,dann, bei höheren Temperaturen,wo die Oberfläche auch noch fest schien,bis zum Flüssigwerden blank blieb.Das würde nun wieder dafür sprechen,dass sich irgendwelche Dämpfe auf der Kathode niedergeschlagen hätten.Dann ist aber nicht zu verstehen,warum der Sprung auch bei dem Versuch auftrat,bei dem die Dämpfe durch flüssige Luft ausgefroren wurden.Auch wäre die Farblosigkeit bei tiefen Temperaturen nicht leicht zu erklären.

Eine sprunghafte Änderung in der Gaslöslichkeit im Quecksilber anzunehmen,liegt kein Grund vor.

Es bleibt noch auf die allerdings sehr unwahrscheinliche Möglichkeit hinzuweisen,dass es sich um eine Änderung in der Kristallstruktur der Oberfläche handeln könnte.

Aus dem Gesagten geht hervor,dass eine Klärung der Frage von weiteren Untersuchungen mit verbesserter Apparatur und unter veränderten Versuchsbedingungen abhängig ist.

Die Umrechnung der beim Durchgang durch den Schmelzpunkt gefundenen sprunghaften Änderungen des normalen Kathodenfalls in die entsprechenden Änderungen der Austrittsarbeit erfolgt nach der Formel: $\Delta V_h = C \cdot \Delta\varphi$; C muss etwas höher gewählt werden (5o gegen 45 nach Güntherschulze (a.a.O.)) um im Einklang mit den von Gudden angegebenen Austrittsarbeiten zu bleiben.(Sn: ~3,7;Pb: ~ 3,8;Hg: ~ 4,3 Volt)1)

Für die Erhöhung der Austrittsarbeit beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand ergibt sich dann:

Zinn:	+o,o6 Volt
Blei:	+o,o5 Volt
Quecksilber:	-o,18 Volt ?

1) Gudden,Lichtelektr.Ersch.S.4o,Berlin,Springer 1928

Die hier gefundenen Änderungen der Austrittsarbeit stimmen recht gut mit den von Götz (1) bei anderen Metallen beobachteten sprunghaften Änderungen überein. Aus den Untersuchungen von Götz ergibt sich zum Beispiel für Kupfer eine Änderung der Austrittsarbeit um o,o6 Volt bei einer normalen Austrittsarbeit von 4,4 Volt. Sie verläuft in gleichem Sinne, wie die von mir beobachtete; die Austrittsarbeit im flüssigen Zustand ist höher als die im festen. Theoretisch ist eine Erklärung dafür noch nicht gelungen. — Quecksilber hat im Gegensatz zu Zinn und Blei einatomige Moleküle, eine Volumvergrösserung, wie sie beim Schmelzen auftritt, ist also notwendig mit einer Vergrösserung der Atomabstände verbunden, was nach den bisherigen theoretischen Ergebnissen ein Absinken der Austrittsarbeit zur Folge haben muss. — Die Verfasser der zu Eingang erwähnten Arbeiten weisen bereits auf die Beziehung hin, die zwischen Austrittsarbeit und elektrischer Leitfähigkeit bestehen dürfte. Die Leitfähigkeit der Metalle ist im festen Zustand um ein mehrfaches grösser als im flüssigen Zustand.

Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, meinem verehrtem Lehrer, Herrn Prof. Wehnelt, für die Anregung zu der Arbeit und sein stetes, förderndes Interesse, herzlich zu danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Kömnick für manchen wertvollen Ratschlag zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. K. May (Osram) danke ich für die Lieferung des Argons, der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaften für die Überlassung von Instrumenten.

Zusammenfassung.

Auf Grund der bei der Untersuchung der Glühemission gefundenen Änderung der Austrittsarbeit im Schmelzpunkt der Metalle wurde vermutet, dass sich eine solche Änderung der Austrittsarbeit nach einer aus der Literatur bekannten Formel auch in einer Änderung des normalen Kathodenfalls dokumentieren müsste.

Die verwendeten analysenreinen Metalle wurden noch einem besonderen Reinigungsverfahren unterworfen, um eine sauber Oberfläche zu erzielen. Vorversuche in Luft, Stickstoff und Wasserstoff scheiterten, bzw führten nur zu qualitativen Resultaten. Erst Versuche mit reinem Argon hatten Erfolg. Durch eine Kombination von Temperatur-Zeit- und Kathodenfallmessung, es wurde die statische Sonde verwendet, konnte die Schmelzkurve und die Abhängigkeit des Kathodenfalls von der Temperatur der Kathode aufgenommen werden. Dabei zeigte sich bei Zinn und Blei bei einem normalen Kathodenfall von etwa 18o Volt ein sprunghafter Anstieg im Schmelzpunkt um im Mittel 3,2 bzw 2,7 Volt. Für Quecksilber wurde im Gegensatz dazu mit steigender Temperatur eine sprunghafte Abnahme des Kathodenfalls um etwa 9 Volt beobachtet, jedoch sind die Messungen für Quecksilber noch nicht als endgültig anzusehen, wie aus ihrer Diskussion folgt.

Die Umrechnung in Änderung der Austrittsarbeit ergibt für Zinn +o,o6, für Blei +o,o5 für Quecksilber -o,18 (?) Volt. Vorzeichen und Grössenordnung stimmen für Zinn und Blei überein mit aus der Literatur bekannten Werten für andere Metalle, die sich aus den Untersuchungen über die Glühemission ergeben haben. Ebenso steht die sprunghafte Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im Schmelzpunkt in Zusammenhang mit obigen Resultaten.

(1) A. Götz, Zs. f. Phys. 43, 531, 1927; Berechnung bei Wien-Harms Handb. d. Exp. Phys. XIII, 2; 121, 1928

L e b e n s l a u f .

Am 29.Juni 1910 wurde ich,Herbert Kurzke,als Sohn des Finanzoberinspektors Paul Kurzke und seiner Ehefrau Maria geb.Böhm in Berlin-Neukölln geboren.Von Ostern 1916 bis Ostern 1928 besuchte ich Vorschule und Realgymnasium der Kantschule Karlshorst.1925 starb mein Vater.Vom Sommersemester 1928 an studierte ich an der Universität Berlin Mathematik,Physik und Chemie,legte im Februar 1933 die Staatsprüfung für das höhere Lehramt ab und widmete mich dann allein dem Studium der Physik.Seit dem Sommersemester 1934 bin ich als Assistent am I.Physikalischen Institut der Universität Berlin tätig.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7